



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08053539 A**(43) Date of publication of application: **27 . 02 . 96**

(51) Int. Cl

**C08G 61/10  
C08G 59/06**(21) Application number: **06190504**(22) Date of filing: **12 . 08 . 94**(71) Applicant: **DAINIPPON INK & CHEM INC**(72) Inventor: **KAMEYAMA YASUSHI  
TAKAHASHI KATSUJI****(54) PRODUCTION OF PHENOL RESIN AND EPOXY RESIN****(57) Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain a phenol resin useful for insulating powder coatings, etc., and excellent in a color tone, the external appearance, heat resistance, low water adsorbability by reacting a hydroxyl group-containing aromatic compound with an unsaturated cyclic hydrocarbon under a specific condition.

**CONSTITUTION:** This method for producing the objective phenol resin comprises reacting a deaerated hydroxyl

group-containing aromatic compound such as a univalent or a bivalent phenol, bisphenol, etc., with an deaerated unsaturated cyclic hydrocarbon such as dicyclopentadiene, etc., in the presence of an acidic catalyst such as boron trifluoride at 60-80°C in a reactor replaced with an inert gas such as nitrogen, argon, etc., and obtain the objective phenol resin. The deaeration is preferably carried out until Gardner color scale of 50wt.% dioxane solution reaches  $\leq 15$ . Further, an epoxy resin is preferably produced by reacting epihalohydrin with the phenol resin.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-53539

(43) 公開日 平成8年(1996)2月27日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 8 G 61/10  
59/06

識別記号

N L F  
N H J

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数8 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平6-190504

(22) 出願日 平成6年(1994)8月12日

(71) 出願人 000002886

大日本インキ化学工業株式会社  
東京都板橋区坂下3丁目35番58号

(72) 発明者 亀山 裕史

千葉県市原市辰巳台東4-4

(72) 発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野5-21-2

(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

(54) 【発明の名称】 フェノール樹脂の製造方法及びエポキシ樹脂の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 フェノール等のヒドロキシル基含有芳香族化合物と、ジシクロペンタジエン等の不飽和管状炭化水素化合物とを、酸触媒の存在下に反応させるフェノール樹脂を製造方法において、窒素ガス雰囲気下で、かつ、前記各原料が脱気処理されたものを用いて反応を行なう。

【効果】 色相に優れる目的物が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ヒドロキシル基含有芳香族化合物と不飽和環状炭化水素化合物とを酸性触媒下に反応させるフェノール樹脂の製造方法に於いて、反応器内が不活性ガスで置換されており、かつ、ヒドロキシル基含有芳香族化合物並びに不飽和環状炭化水素化合物が、脱気処理したものであることを特徴とするフェノール樹脂の製造方法。

【請求項2】 ヒドロキシル基含有芳香族化合物並びに不飽和環状炭化水素化合物の脱気処理を、最終的に得られるフェノール樹脂の不揮発分50重量%ジオキサン溶液におけるガードナー色数が15以下となるまで行なう請求項1記載の製造方法。

【請求項3】 脱気処理が、ヒドロキシル基含有芳香族化合物または不飽和環状炭化水素化合物を、10～30 mmHgの減圧下に、凍結、次いで、解凍させるものである請求項2記載の製造方法。

【請求項4】 不活性ガスが、窒素若しくはアルゴンである請求項1、2又は3記載の製造方法。

【請求項5】 不飽和環状炭化水素化合物とヒドロキシル基含有芳香族化合物とを60～80℃の温度条件下で反応させる請求項4記載の製造方法。

【請求項6】 ヒドロキシル基含有芳香族化合物と不飽和環状炭化水素化合物の反応を反応器内の反応液中の酸素濃度が0.1%以下の条件で行うことを特徴とする請求項1～5の何れか1つに記載の製造方法。

【請求項7】 不飽和環状炭化水素化合物がジシクロペンタジエンであり、ヒドロキシル基含有芳香族化合物が一価または二価フェノール、ビスフェノールであることを特徴とする請求項1～6の何れか1つに記載の製造方法。

【請求項8】 請求項1～7の何れか1つに記載の製造方法により得られたフェノール樹脂に、更にエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は不飽和環状炭化水素化合物、例えば、ジシクロペンタジエンとフェノール化合物から誘導される色相が良好なフェノール樹脂、及びこのフェノール樹脂を原料とするエポキシ樹脂の製造方法に関する。更に詳しくは、機械特性、電気特性、耐湿性、耐熱衝撃性、耐クラック性等に優れることに加え、更に色相に優れるため、半導体封止材用樹脂あるいは積層板用樹脂として有用なフェノール樹脂およびエポキシ樹脂の製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂及びジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、耐熱性、耐湿性に優れる点から、電気積層板等の電気、電子用の

絶縁材料に用いられる。

【0003】 ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、無触媒でオートクレーブ中で、200℃以上の温度で反応させる方法により製造され、あるいはジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂は、触媒として三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素のエーテル、フェノール、アルコール錯体等の三フッ化ホウ素錯体、三塩化アルミニウム等のフリーデルクラフツ触媒、硫酸、ヘテロポリ酸、イオン交換樹脂を用いて製造されている。また、かくして得られたジシクロペンタジエン型フェノール樹脂をエピクロロヒドリンと反応させエポキシ樹脂を得ることは良く知られている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上述した従来の方法によりジシクロペンタジエン型フェノール樹脂及びエポキシ樹脂を製造する場合、ジシクロペンタジエン型フェノール樹脂の製造段階において、生成するフェノール樹脂が激しく着色し黒褐色を呈し成形品外観に著しく劣るという課題を有していた。

【0005】 また、このフェノール樹脂を原料とするジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂も同様に着色が激しく電気、積層板、絶縁粉体塗料、塗料用途において色相に関して問題を抱えているというのが現状である。

【0006】 本発明が解決しようとする課題は、ヒドロキシル基含有芳香族化合物と不飽和環状炭化水素化合物とを酸性触媒下に反応させるフェノール樹脂の製造方法、並びに、該フェノール樹脂からのエポキシ樹脂の製造方法において、目的物の着色が少なく、色相に極めて優れた硬化物が得られる、フェノール樹脂およびエポキシ樹脂の製造方法を提供することにある。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討を重ねた結果、ヒドロキシル基含有芳香族化合物と不飽和環状炭化水素化合物との反応段階において、前記原料成分を予め脱気処理を行ない、更に、不活性ガス雰囲気のもと酸触媒で行なうことにより、透明感のある赤色のフェノール樹脂が得られること、また、得られたフェノール樹脂をエピクロロヒドリンによりエポキシ化すると透明感のある樹脂が得られることを見だし本発明を完成するに至った。

【0008】 即ち、本発明は、ヒドロキシル基含有芳香族化合物と不飽和環状炭化水素化合物とを酸性触媒下に反応させるフェノール樹脂の製造方法に於いて、反応器内が不活性ガスで置換されており、かつ、ヒドロキシル基含有芳香族化合物並びに不飽和環状炭化水素化合物が、脱気処理したものであることを特徴とするフェノール樹脂の製造方法、および、当該製造方法により得られたフェノール樹脂に、更にエピハロヒドリンを反応させることを特徴とするエポキシ樹脂の製造方法に関する。

【0009】 以下、本発明をさらに詳細に説明する。本

発明の製造方法において原料成分として用いる不飽和環状炭化水素化合物はジシクロペンタジエン、4-ビニルシクロヘキセン、5-ビニルノルボナ-2-エン、3a, 4, 7, 7a-テトラヒドロインデン、 $\alpha$ -ピネン、 $\beta$ -ピネン、リモネン等が挙げられるが、特に得られる樹脂の耐熱性、耐湿性および機械的特性に優れる点からジシクロペンタジエンが好ましい。

【0010】また、ヒドロキシル基含有芳香族化合物は、特に限定されるものではないが、一価または二価フェノール、ビスフェノール、及びトリスフェノール等が挙げられ、具体的には、フェノール、*o*-クレゾール、*m*-クレゾール、*p*-クレゾール、*O*-エチルフェノール、*p*-エチルフェノール、*o*-イソプロピルフェノール、*p*-*n*-プロピルフェノール、*p*-*sec*-ブチルフェノール、*p*-*tert*-ブチルフェノール、*p*-シクロヘキシルフェノール、*o*-クチルフェノール、*n*-ニルフェノール、*d*-デシルフェノール、*p*-クロロフェノール、*o*-プロモフェノール、*p*-プロモフェノール、レゾルシン、カテコール、ハイドロキノ、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、4, 4'-チオジフェノール、ジヒドロキシジフェニルメタン、 $\alpha$ -ナフトール $\beta$ -ナフトール等が挙げられる。

【0011】不飽和環状炭化水素化合物とヒドロキシル基含有芳香族化合物との反応における両者の反応割合は、両者のモル比を変化させることにより分子量と熔融粘度を適切な範囲に調節できるため、特に限定されるものではないが、通常、不飽和環状炭化水素化合物/ヒドロキシル基含有芳香族化合物=1/1~1/15の範囲が挙げられる。なかでも、不飽和環状炭化水素化合物のモル比を小さくした場合には分子量が小さくなって熔融粘度が低くなり、半導体封止材料等の用途においてフィラーの高充填が可能で線膨張係数が低減し、また、耐水性が向上するので好ましく、具体的には不飽和環状炭化水素化合物/ヒドロキシル基含有芳香族化合物=1/1~1/10の範囲が好ましい。

【0012】本発明のフェノール樹脂の製造法において用いる酸触媒としては、特に限定されるものではないが、イオン交換樹脂、三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素のエーテル、フェノール、水、アミンまたはアルコール錯体等の三フッ化ホウ素錯体、三塩化アルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド等のアルミニウム化合物、塩化鉄、四塩化チタン、硫酸、フッ化水素、トリフルオロメタンスルホン酸、*p*-トルエンスルホン酸、ゼオライト触媒、または、これらの混合物等を好ましく使用することができる。これらの中でも活性と触媒の除去の容易さの点から三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素・エーテル錯体、三フッ化ホウ素・フェノール錯体、三フッ化ホウ素・水錯体、三フッ化ホウ素・アルコール錯体、三フッ化ホウ素・アミン錯体が好ましく、さらには三フッ化ホウ素、三フッ化ホウ素・フェノール錯体が最も好

ましい。また、一方、反応生成物の着色が少なくなる点からイオン交換樹脂が好ましい。

【0013】本発明の製造方法において、前記酸触媒の使用量は、使用する触媒により異なるが、不飽和環状炭化水素化合物100重量部に対して0.01~50重量部が好ましく、具体的には例えば、三フッ化ホウ素・フェノール錯体の場合は、不飽和環状炭化水素化合物100重量部に対して0.1~20重量部が好ましく、特に好ましくは0.5~10重量部である。

【0014】本発明のフェノール樹脂の製造方法において、必須の要件である不飽和環状炭化水素化合物および芳香族ヒドロキシル基含有化合物の脱気処理の方法としては、特に限定されず、例えば窒素気流下、不飽和環状炭化水素化合物および芳香族ヒドロキシル基含有化合物の蒸留を行うこと、若しくは、不飽和環状炭化水素化合物および芳香族ヒドロキシル基含有化合物を有機溶剤との共沸により原料化合物中の水分含量を100ppm以下まで低減した後、それぞれの化合物を10~30mmHgの圧力条件下において凍結、解凍を繰り返す方法が挙げられる。凍結-解凍の処理は最終的に得られるフェノール樹脂のガードナー色数が15以下となるまで繰り返すことが好ましい。

【0015】また、上記反応時において反応器内は不活性ガスで置換されているが、これは密閉系において置換されていてもよいが、開放系において、反応器内に不活性ガスを供給しつつ反応を行うことが好ましい。ここで用いられる不活性ガスとしては窒素、アルゴンが挙げられる。

【0016】本発明の製造法においては、溶剤を使用しても使用しなくても実施することができ、溶剤を使用しない場合はヒドロキシル基含有芳香族化合物の仕込量を不飽和環状炭化水素化合物の仕込量に対して当量以上、具体的には、既述した通常用いられる範囲、不飽和環状炭化水素化合物/ヒドロキシル基含有芳香族化合物=1/1~1/15の範囲であればよく、また、低分子量化との兼ね合いから中でも1/5~1/10であることが更に好ましい。

【0017】また溶剤を使用する場合、該溶剤としては、反応を阻害しない溶剤であれば特に限定されるものではなく、具体的には例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素化合物等を好ましく挙げることができる。

【0018】この際、溶剤の使用量は、前記不飽和環状炭化水素化合物100重量部に対して20~300重量部とするのが好ましい。

【0019】本発明のフェノール樹脂の製造方法は、上記の条件で不飽和環状炭化水素化合物とヒドロキシル基含有芳香族化合物とを反応させればよく、具体的な反応方法は特定されるものではないが、例えば、以下の方法が挙げられる。

【0020】即ち、反応器にヒドロキシル基含有芳香族化合物を所定量有機溶剤と共に仕込み、次いで加熱し共沸により、有機溶剤および水分を除去する。次いで、系内を10～30mmHgの条件下で凍結、解凍を繰り返して脱気処理する。次いで、反応器内に酸触媒を仕込み、系内を不活性ガスで置換した後、反応器を反応温度まで加熱し、次いで同様にして脱気処理した不飽和環状炭化水素化合物を滴下する。

【0021】ここで、反応温度並びに反応時間としては、使用する触媒の種類により異なるが、特に限定されないが、好ましくは、10～100℃で、2時間～60時間、具体的には例えば三フッ化ホウ素・フェノール錯体の場合、好ましくは50～80℃の範囲であることが、着色防止効果の点から好ましい。また、反応時における反応器内の反応液中の酸素濃度は、0.1%以下の条件で行うことが更に着色防止効果の点から好ましい。

【0022】反応終了後、反応液から触媒を除去した後、反応液を濃縮すること等により所望のフェノール樹脂を得ることができる。触媒の除去法は使用する触媒の種類により異なるが、例えば三フッ化ホウ素・フェノール錯体の場合は、触媒の1～10倍モル量の水酸化カリウム、水酸化マグネシウム、ハイドロタルサイト類等を添加して触媒を失活させた後、触媒を濾過する方法、苛性ソーダー水などのアルカリ水溶液により失活、洗浄する方法等により行うことができる。該濾過にあたっては溶剤を添加したり、濾過物の温度を上昇させる処理等により作業性を良好にすることができる。

【0023】この様にして得られたフェノール樹脂は、特にその用途が限定されるものではないが、半導体封止材用あるいは積層板用のエポキシ樹脂の硬化剤若しくはエポキシ樹脂の原料として有用である。

【0024】次に、このようにして得られたフェノール樹脂に、更にエピハロヒドリンを反応させる方法としては、通常のエポキシ樹脂の製造方法によって行なうことができ、例えば、フェノール樹脂に、水酸基に対して0.5～1.5当量のエピクロロヒドリンを添加し溶解し、その後NaOH水溶液を50～80℃の温度で3～5時間要して滴下する。滴下後その温度で0.5～2時間程度攪拌を続けて静置後下層の食塩水を棄却する。次いで過剰のエピクロロヒドリンを蒸留回収し粗樹脂を得る。これにトルエン、MIBK等の有機溶媒を加え、水洗—脱水—濾過—脱溶媒工程を経て目的とするジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂が得られる。

【0025】エピハロヒドリンとしては、例えば、エピクロロヒドリン、エピブromヒドリン等が挙げられる。

【0026】このようにして得られるエポキシ樹脂は、特にそのエポキシ当量は制限されるものではないが、通常、200～300であり、なかでも230～280であることが好ましい。

【0027】また、本発明によって得られたエポキシ樹

脂は、色相に優れる他、機械特性、電気特性、耐湿性、耐熱衝撃性、耐クラック性等に優れ、半導体封止材用あるいは積層板用エポキシ樹脂として有用である。

#### 【0028】

【実施例】以下本発明を実施例及び比較例により詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

【0029】尚、以下の実施例並びに比較例におけるフェノール樹脂およびエポキシ樹脂のガードナー色数は、フェノール樹脂及びエポキシ樹脂の不揮発分50重量%ジオキサン溶液を以下の条件により測定した。

【0030】比色計：ヘリッジ社製「ヘリッジ コンパレーター」

標準色板：ヘリッジ社製「ヘリッジ カラー ディスク」

#### 【0031】実施例1

還流冷却管及びリーピッチコンデンサーを備えた500ml反応器に、フェノール320gとトルエン32gとを仕込み、160℃に加熱して、トルエンとの共沸により、系内の水分を60ppmになるまで脱水するとともにトルエンを留去した。ついで、系内を20mmHgの圧力条件下に、凍結—解凍を6回行ない、脱気した。次いで、50℃に昇温し、三フッ化ホウ素・フェノール錯体2.7gを添加し均一にした後、反応温度60℃に昇温し、次いで同様にして6回脱気した水分が20ppmのジシクロペンタジエン45gを窒素雰囲気下において2時間かけて徐々に滴下し、滴下終了後更に80℃に昇温し、さらに20時間加熱攪拌した。反応終了後、トルエン100g、水酸化カルシウム9gを添加し、30分攪拌して触媒を失活させた後、反応液を濾過した。得られた透明な濾液を減圧蒸留し、赤色のフェノール樹脂

(1) 103gを得た。また、反応中の酸素濃度計による反応液中の酸素濃度は0.1%未満であった。

【0032】得られたフェノール樹脂(1)の軟化点は93℃であった。また無水酢酸でアセチル化後逆滴定により求めたフェノール性水酸基当量は168g/当量であった。また、樹脂のガードナーカラーを測定したところ14—15であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー（以下GPCと称す）分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ390であった。

#### 【0033】実施例2

実施例1で得られたフェノール樹脂(1)100gをエピクロロヒドリン235gに溶解し、70℃にて20%NaOH127gを3時間要して添加した。その後同温度で1時間攪拌し、静置分液して食塩水層を棄却した。次いで過剰のエピクロロヒドリンを蒸留回収し、さらにMIBK150gに溶解、次いで水洗、脱水、濾過工程を経て茶色のエポキシ樹脂(1)130gを得た。

【0034】得られたエポキシ樹脂(1)の軟化点は59℃であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキ

シ当量は $268\text{ g/e q}$ であった。また、樹脂のガードナーカラーを測定したところ $12-13$ であった。さらにGPC分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ $604$ であった。

#### 【0035】実施例3

不活性ガスとして窒素のかわりにアルゴンを用いた以外は実施例1と全く同じ方法で反応を行い赤色のフェノール樹脂 $105\text{ g}$  (2)を得た。

【0036】得られたフェノール樹脂 (2) の軟化点は $93^\circ\text{C}$ であった。また無水酢酸でアセチル化後逆滴定により求めたフェノール性水酸基当量は $168\text{ g/当量}$ であった。また、樹脂のガードナーカラーを測定したところ $14-15$ であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー (以下GPCと称す) 分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ $390$ であった。また、反応中の酸素濃度計による反応液中の酸素濃度は $0.1\%$ 未満であった。

#### 【0037】実施例4

実施例3で得られたフェノール樹脂 (2)  $102\text{ g}$  を実施例2と全く同じ方法でエポキシ化を行い、茶色のエポキシ樹脂 $132\text{ g}$  (2)を得た。

【0038】得られたエポキシ樹脂 (2) の軟化点は $59^\circ\text{C}$ であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は $268\text{ g/e q}$ であった。また、樹脂のガードナーカラーを測定したところ $12-13$ であった。さらにGPC分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ $604$ であった。

\*

第 1 表

	フェノール樹脂の ガードナーカラー	エポキシ樹脂の ガードナーカラー
実施例 1	14-15	—
実施例 2	—	12-13
実施例 3	14-15	—
実施例 4	—	12-13
比較例 1	18以上	—
比較例 2	—	16-17

#### 【0045】

【発明の効果】本発明によれば、ヒドロキシル基含有芳香族化合物と不飽和環状炭化水素化合物とを酸性触媒下に反応させるフェノール樹脂の製造方法、並びに、該フェノール樹脂からのエポキシ樹脂の製造方法において、色相に極めて優れる目的物が得られる、フェノール樹脂

#### \* 【0039】比較例1

フェノール及びジシクロペンタジエンの脱気工程なしで実施例1と全く同じ方法で反応を行い黒褐色のフェノール樹脂 (3)  $103\text{ g}$ を得た。

【0040】得られたフェノール樹脂 (3) の軟化点は $93^\circ\text{C}$ であった。また無水酢酸でアセチル化後逆滴定により求めたフェノール性水酸基当量は $168\text{ g/当量}$ であった。また、樹脂のガードナーカラーを測定したところ $18$ 以上であった。さらにゲルパーミエーションクロマトグラフィー分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ $400$ であった。

#### 【0041】比較例2

比較例1で得られたフェノール樹脂 (3)  $103\text{ g}$  を実施例2と全く同じ方法でエポキシ化を行い、黒褐色のエポキシ樹脂 (3)  $132\text{ g}$ を得た。

【0042】得られたエポキシ樹脂 (3) の軟化点は $60^\circ\text{C}$ であった。また、過塩素酸滴定により求めたエポキシ当量は $268\text{ g/e q}$ であった。また、樹脂のガードナーカラーを測定したところ $16-17$ であった。さらにGPC分析によりこの樹脂の数平均分子量を求めたところ $615$ であった。

【0043】以上、実施例1~4および比較例1~2で得られたフェノール樹脂並びにエポキシ樹脂の各々のガードナー色数を下記の第1表にまとめて示す。

#### 【0044】

#### 【表1】

およびエポキシ樹脂の製造方法を提供できる。

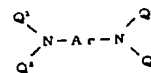
【0046】また、本発明によって得られるフェノール樹脂及びエポキシ樹脂は、電気積層板、絶縁粉体塗料、塗料等の種々の用途において加工した際の外観に優れ、かつ、優れた高耐熱性と低吸水性とを兼備したものである。

**(54) RESIN FOR PHOTOCHROME, PHOTOCHROMIC RESIN, PHOTOCHROMIC RESIN COMPOSITION, PRODUCTION THEREOF AND RESIN COMPOSITION FOR PHOTOCHROME**

- (11) 5-5021 (A) (43) 14.1.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-187478 (22) 26.7.1991 (33) JP (31) 90p.207402 (32) 3.8.1990(2)  
 (71) HITACHI CHEM CO LTD (72) KAZUMASA TAKEUCHI(3)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08G59/14, C08G59/20, C08G59/50, C09K9/02, G03C1/00

**PURPOSE:** To obtain the title resin containing a specific structural unit, capable of coloring by ultraviolet ray decoloring by heating, having large contrast in coloring and discoloring and useful for display element, etc.

**CONSTITUTION:** The objective resin containing a structural unit in which two nitrogen atoms are directly bonded to an aromatic ring at the furthest position of the aromatic ring and an alkylene group is bonded to at least part of the nitrogen atom and the above-mentioned two nitrogen atoms are formed into tertiary amines and having a halogen atom bonded in the structure. Furthermore, the resin is e.g. obtained by reacting a diamine compound expressed by the formula [Q' to Q<sup>4</sup> are H or (substituted) alkyl; Ar is aromatic ring] with an epoxy resin. A cationic free radical stabilizer such as methyl iodide is preferably dispersed in the resin.

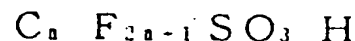


**(54) PRODUCTION OF PHENOL POLYMER**

- (11) 5-5022 (A) (43) 14.1.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-258888 (22) 7.10.1991 (33) JP (31) 90p.291872 (32) 31.10.1990  
 (71) MITSUI TOATSU CHEM INC (72) KEISABURO YAMAGUCHI(2)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08G61/02

**PURPOSE:** To simply and safely obtain the title polymer useful for epoxy resin production and semiconductor sealing agent field by reacting a phenolic compound with dicyclopentadiene in the presence of a perfluoroalkanesulfonic acid as a catalyst.

**CONSTITUTION:** A phenolic compound (e.g. o-cresol) and dicyclopentadiene are used at a molar ratio of 1-20:1 and these components are polymerized in the presence of a perfluoroalkanesulfonic acid (preferably trifluoromethanesulfonic acid) under, non-solvent condition while heating at 20-200°C and then the unreacted phenolic compound and the above-mentioned catalyst are recovered by distillation and then the resultant polymer is neutralized to provide the objective polymer. Furthermore, the recovered and unreacted phenolic compound and the above-mentioned catalyst can be reutilized.



**(54) POLYESTER COMPOUND HAVING ANTHRAQUINONE RESIDUE, PRODUCTION AND USE THEREOF AND PIGMENT COMPOSITION USING THE SAME**

- (11) 5-5023 (A) (43) 14.1.1993 (19) JP  
 (21) Appl. No. 3-208425 (22) 24.7.1991 (33) JP (31) 90p.204366 (32) 31.7.1990  
 (71) SAKATA CORP (72) KOJI IWASE(1)  
 (51) Int. Cl<sup>5</sup>. C08G63/08, C08G63/197, C08G63/685//C08L67/02, C09C1/56, C09C3/10, C09D17/00, C09D167/04

**PURPOSE:** To obtain the title compound useful as a pigment dispersing agent and especially capable of readily dispersing neutral carbon black by subjecting lactones to addition polymerization to aminoanthraquinones and then subjecting the resultant polymer to polycondensation with a hydroxycarboxylic acid.

**CONSTITUTION:** For example, a lactone (preferably ε-caprolactone) is subjected to addition polymerization to an aminoanthraquinone at 160-240°C and then the resultant polymer is subjected to polycondensation with hydroxycarboxylic acid (preferably 12-hydroxystearic acid) at 160-240°C to afford a compound (having 1500-20000 average molecular weight) expressed by the formula (AQ is anthraquinone residue; X is polyester chain having a coupling group derived from ring opening reaction of lactone in the part; n is 1-4). 0.1-100 pts.wt. compound expressed by the formula which is a dispersing agent is added to 100 pts.wt. pigment (preferably carbon black) to provide a pigment composition.

